

М.О. Єлізаров

Візуалізація методом хемографії пітингової корозії металевих плівок

*Кременчуцький державний політехнічний університет ім. М.Остроградського
вул. Першотравнева, 20, м. Кременчук, 39614 Україна, E-mail: yel@bigmir.net*

Представлені експериментальні результати візуалізації корозійних процесів у системах метал – металева плівка методом хемографії. Вперше візуалізовані початкові стадії корозії, в тому числі локальної, зокрема, розвиток пітингу. Ці досліді відкривають широкі перспективи подальших досліджень корозії найрізноманітніших систем.

Ключові слова: локальна корозія, пітингова корозія, метод хемографії, візуалізація, металеві плівки, ранні стадії, хемографічний метод, активні піти.

Стаття постуила до редакції 24.04.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

Добре відомо, що електрохімічна корозія є одним з головних чинників руйнування металоконструкцій, металевих виробів і їх деталей. Серед різних її видів особливо небезпечною за своїми наслідками є так звана локальна корозія, коли анодні реакції саморозчинення металу зосереджуються на окремих невеликих за розмірами ділянках поверхні, тоді як на решті поверхні переважають катодні процеси [1]. Внаслідок цього виникають глибокі виразки або ямки (піти) і навіть наскрізні отвори, що є особливо небезпечним. Схильність металів до локальної корозії важко виявити на початкових стадіях, тому вона іноді стає помітною лише тоді, коли руйнація вже значна; до того ж від таких її видів, як пітингова та щілинна корозія, важко надійно захиститися традиційним шляхом нанесення захисних покриттів (гальванічних, лакофарбових, тощо) [1]. Пітингова (точкова) корозія найбільш небезпечна для багатофазних сплавів, через те що у вологому середовищі на поверхні такого сплаву внаслідок сильної неоднорідності складу виникає мережа мікрогальванічних елементів.

Як правило, точок, в яких можуть виникати піти, дуже багато. Проте виникнення пітингу на одній ділянці зменшує ймовірність його появи на сусідніх ділянках, тому місця локалізації пітів формуються саме на початковій стадії корозії. Отже візуалізація пітів на початковій стадії корозії може дати змогу як визначати схильність металу до пітингу, так і прогнозувати подальший хід корозійного процесу.

Тепер схильність металів до пітингової корозії визначають методами, які можна умовно поділити

електрохімічні та хімічні.

Електрохімічні методи прогнозування пітингу полягають у дослідженні так званого потенціалу пробою пасивованого металу, анодно поляризованого від зовнішнього джерела напруги [1]. Припускається, що в момент пробою починає руйнуватися захисна плівка внаслідок утворення пітів. Вважається, що чим вищий потенціал пробою, тим стійкіший метал щодо пітингу.

Хімічні методи полягають у витримуванні певний час досліджуваних зразків у агресивних електролітах, після чого за допомогою мікроскопа підраховують кількість виниклих пітів, за якою визначають стійкість металу до точкової корозії [1].

Отже, усі ці методи є досить трудомісткими, а головне, базуються на дослідженні корозії за штучних умов, а тому не можуть дати надійного прогнозу щодо природної корозії металу. Метою цього дослідження було виявити можливості хемографічного методу [2] щодо спостереження пітингу на його ранній стадії та дослідити особливості цієї стадії пітингової корозії неоднорідних за хімічним складом поверхонь.

І. Експериментальні результати

Для дослідження пітингової корозії на ранній стадії нами було використано метод хемографії, який дозволяє візуалізувати слабоінтенсивні окисні реакції на поверхні твердих тіл за допомогою фотоплівки. Суть методу полягає в наступному. У цілковитій темряві поверхню твердого тіла приводять на певний



Рис. 1. Загальна схема одержання хемограм. Умовно показано дифузійний рух хемографічно активних продуктів від джерела до фотоемульсії.

час у контакт з емульсією фотоплівки (див. рис. 1). При цьому продукти катодних чи анодних реакцій (найімовірніше, атомарний водень) реагують у фотоемульсії з кристалами бромистого срібла, внаслідок чого в ній утворюється приховане зображення поверхні твердого тіла. Наступна обробка фотоплівки за стандартною технологією проявлення та закріплення дозволяє одержати чітке зображення поверхні досліджуваного зразка – хемограму. Розподіл оптичної густини хемограми відтворює корозійну активність поверхні зразка: чорніші ділянки хемограми відповідають тим ділянкам поверхні досліджуваного зразка, де окислення відбувалося активніше.

У цій роботі за допомогою методу хемографії візуалізовано формування пітів на поверхні зразків дюралю Д16, вкритих тонкою плівкою міді (рис. 2, 3, 4), на поверхні зразка сталі, вкритого тонкою плівкою цинку (рис. 5), поверхні Si з нанесеною алюмінієвою плівкою (рис. 6). На представлених хемограмах (рис. 2, 3) видно, що вже на самому

початку корозійного процесу на досліджуваних плівках виникає дуже багато дрібних пітів. Так, за нашими підрахунками для випадку, який представлено на рис. 2а, поверхнева густина виниклих на вкритій мідною плівкою частині дюралю пітів складає 270 ± 40 пітів/см² при їхньому діаметрі $0,10 \div 0,25$ мм. З часом відносно невелика за кількістю їх частина “виживає” і починає розвиватись. Так, для цієї ж структури після 29 годин її окислення на повітрі (рис. 2с) поверхнева густина пітів зменшилась до ≈ 4 пітів/см² при збільшенні їхнього діаметру до $0,63 \div 1,00$ мм. Деякі з великих пітів, активно “висвітившись”, загасають, натомість з’являються інші. Ймовірно, утворенню активних пітів сприяють неоднорідності оточуючого середовища: наприклад, на рис. 4 видно, що переважна більшість виниклих пітів утворилася в місцях контакту поверхні зразка з прокладкою, яка задавала проміжок між фотоплівкою і зразком. Очевидно, у таких місцях обмеженість простору для дифузії зумовлює посилення щільної корозії

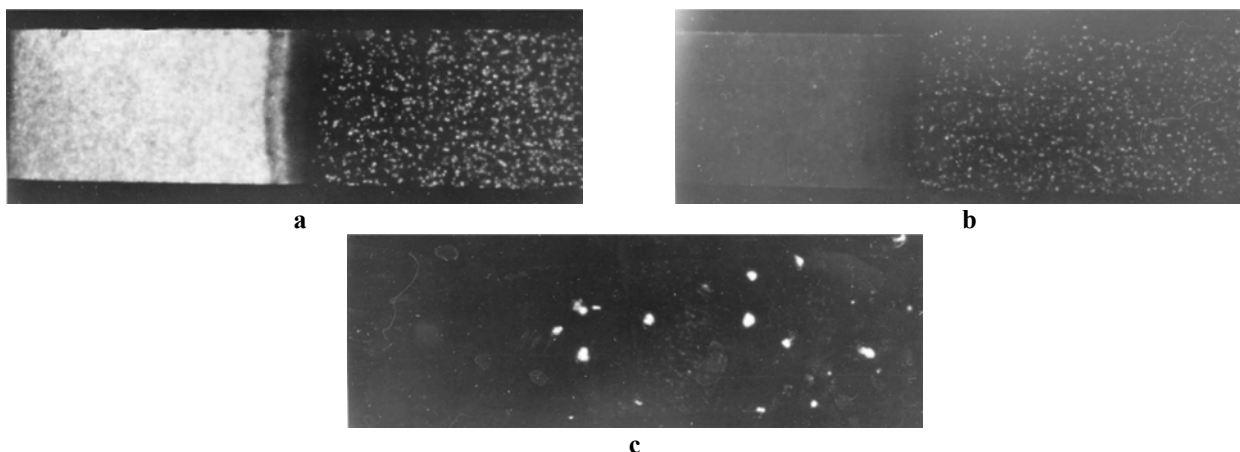


Рис. 2. Візуалізована методом хемографії деградація у воді дюралю Д16 з гальванічно нанесеною плівкою міді (на правій частині зразка):

- перші 15 хвилин перебування структури у воді;
- хемограма структури через 30 хвилин її перебування у воді (час хемографічної експозиції – 15 хв.);
- хемограма структури через 29 годин її перебування у воді. На хемограмі чітко видно місця утворення пітів у вигляді світних точок.

Ширина бруска дюралю: 13 мм.

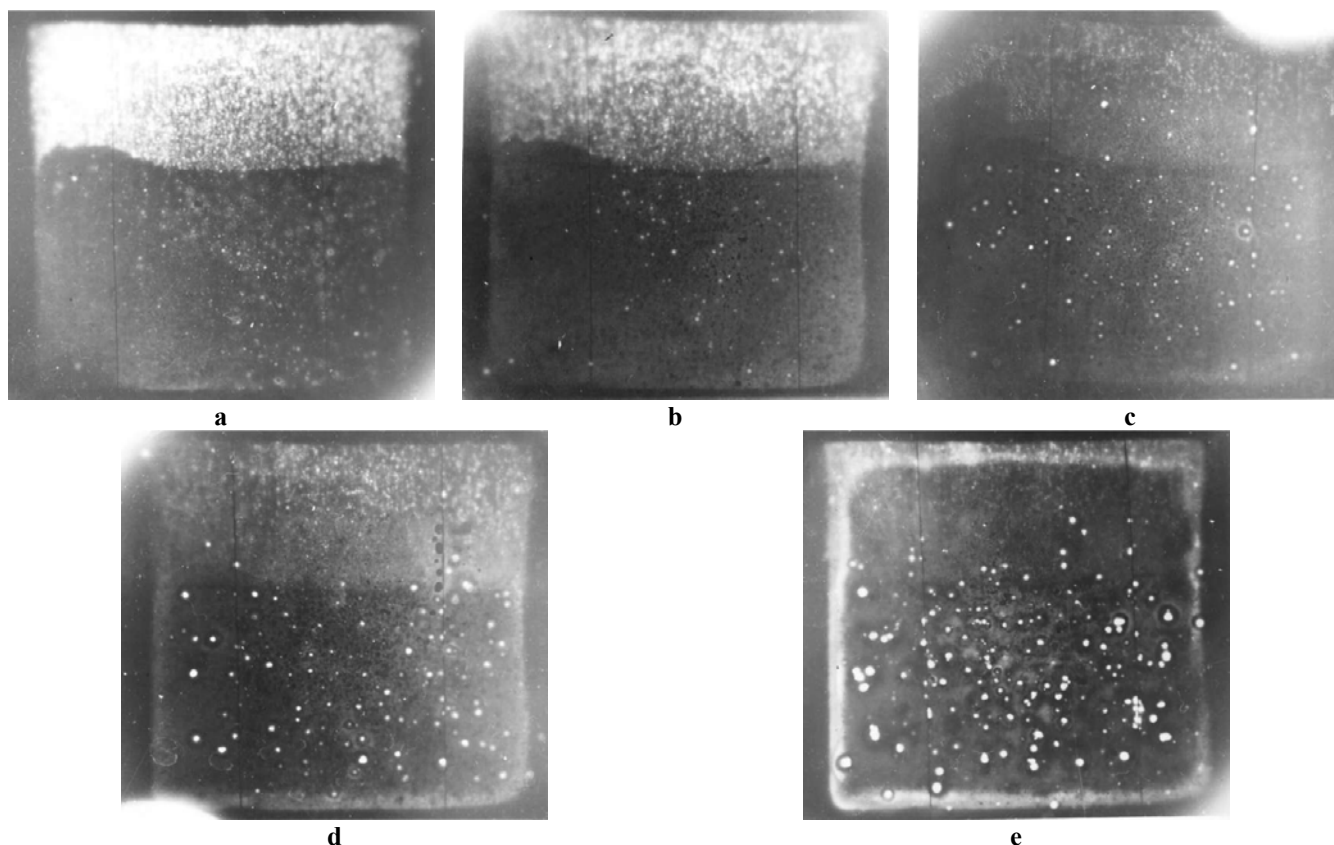


Рис. 3. Візуалізована методом хемографії деградація на повітрі аналогічної структури – дюраль Д16 з гальванічно нанесеною плівкою міді (на нижній частині зразка):

- а) відразу після нанесення мідної плівки. Час хемографічної експозиції – 15 хв.;
- б) через 1 добу перебування зразка на повітрі. Час хемографічної експозиції – 20 хв.;
- с) через 2 доби перебування зразка на повітрі. Час хемографічної експозиції – 40 хв.;
- д) через 3 доби перебування зразка на повітрі. Час хемографічної експозиції – 100 хв.;
- е) через 6 діб перебування зразка на повітрі. Час хемографічної експозиції – 4 год..

Умови нанесення плівки: очищену від окислу поверхню дюралю до половини занурено на 15 хв. у розчин CuSO_4 (1 моль / літр). Розміри зразка дюралю: 40 x 37 мм.

внаслідок зміни хімічного складу розчину. Структура виниклих пітів різна: це і просто світні точки, і характерні потрійні структури: світна точка, оточена в радіальному напрямі спочатку темним кільцем, а далі – світлим кільцем (див. рис. 7). Це відповідає усталеному в літературі уявленню про піт як про

кородуюче точкове заглиблення, оточене по периметру окислом металу (відповідає темному кільцю), за яким знаходиться зона катодного захисту (відповідає світлому кільцю) [1].

Окислення тонких плівок різних металів на різних підкладках відбувається по-різному: в одних

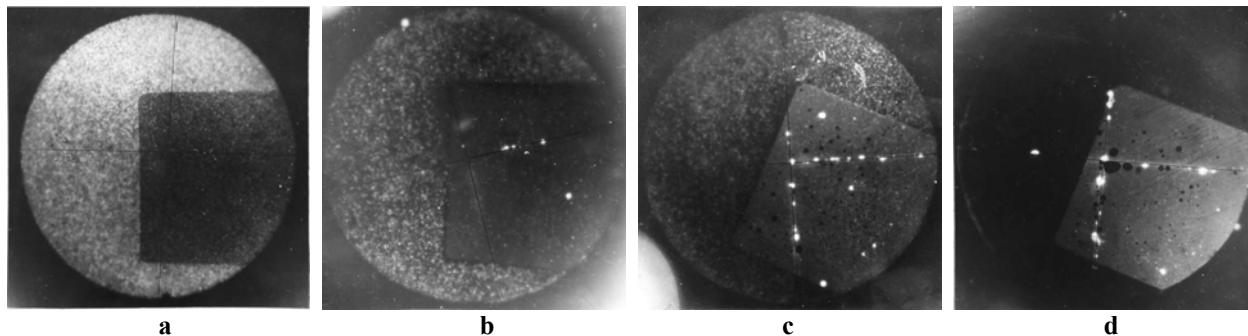


Рис. 4. Візуалізована методом хемографії деградація на повітрі дюралю Д16 з нанесеною методом вакуумного розпорошення мідною плівкою:

- а) після напорошення мідної плівки. Час хемографічної експозиції – 20 хв.;
 - б) через 1 добу перебування зразка на повітрі. Час хемографічної експозиції – 20 хв.;
 - с) через 2 доби перебування зразка на повітрі. Час хемографічної експозиції – 80 хв.;
 - д) через 4 доби перебування зразка на повітрі. Час хемографічної експозиції – 2,5 год..
- Діаметр зразка дюралю: 40 мм.

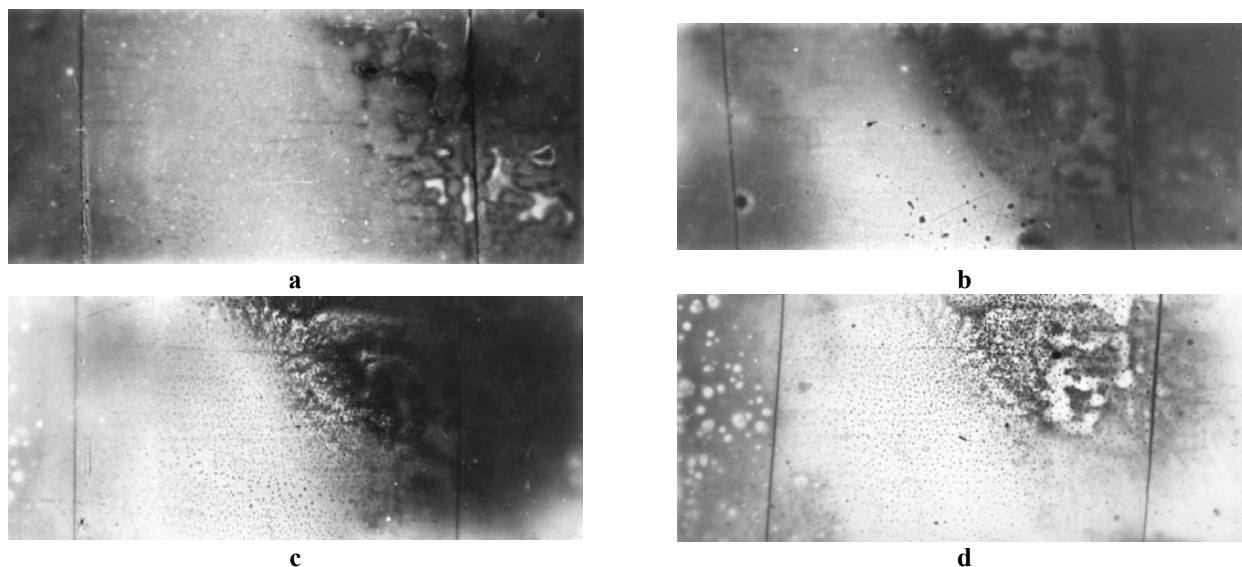


Рис. 5. Візуалізована методом хемографії деградація на повітрі поверхні заліза, вкритої нанесеною методом вакуумного розпорошення плівкою Zn:

- а) відразу після напорошення цинкової плівки. Час хемографічної експозиції – 25 хв.;
- б) через 1 добу перебування зразка на повітрі. Час хемографічної експозиції – 60 хв.;
- с) через 2 доби перебування зразка на повітрі. Час хемографічної експозиції – 1,5 год.;
- д) через 3 доби перебування зразка на повітрі. Час хемографічної експозиції – 3 год..

Розміри зразка: 16 x 33 мм.

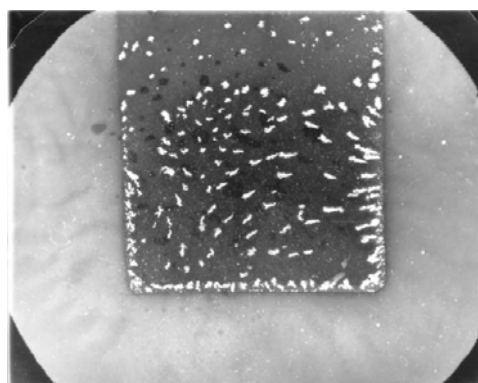


Рис. 6. Візуалізована методом хемографії деградація алюмінієвої плівки, нанесеної методом вакуумного напорошення на поверхню кремнію.

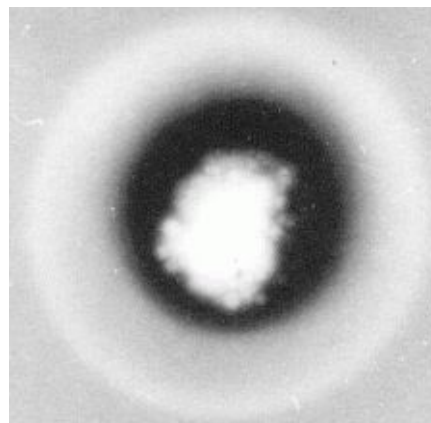


Рис. 7. Хемограма кородуючої мідної плівки на поверхні зразка Д16 на ділянці виникнення піту.

дослідах плівки кородують однаково по всій поверхні (рис. 3, 4), в інших корозія плівки поблизу її краю або підсилена (рис. 6), або навпаки, ослаблена (рис. 2).

Отже метод хемографії дає унікальну можливість побачити процес зародження пітингової корозії і точно виявити місця утворення пітів на поверхнях досліджуваних зразків буквально відразу після їх зародження. Надзвичайно високу чутливість методу обумовлює, по-перше, те, що процедура проявлення фотоплівки підсилює густину її почорніння у $\sim 10^7$ разів, а по-друге, можливість накопичення продуктів корозії за рахунок збільшення часу хемографічної експозиції. Сприятливим є те, що в переважній більшості випадків корозія металів відбувається в слабкоконцентрованих електролітах, які не

розкладають кристали бромистого срібла і не впливають на проявлення фотоплівки, а тому дозволяють вести дослідження корозії в різних середовищах.

Висновки

Таким чином за допомогою методу хемографії вперше візуалізовано початкову стадію корозії, зокрема, розвиток пітингу. Представлені дослідження щодо візуалізації корозійних процесів відкривають широкі перспективи подальших досліджень корозії найрізноманітніших систем.

- [1] И.Л. Розенфельд. *Коррозия и защита металлов*. – Металлургия, М., 448с. (1969).
- [2] A.I.Elizarov, A.V.Sukachov. New Method for Visualizing Heterogeneous Reactions // *Vacuum*, **54**, pp.233-237 (1999).

M.O. Yelizarov

Visualization by Method of Khemografy Pitting Corrosion of Metallic Tapes

*Kremenchug state polytechnic university named by M.Ostrogradskyy
20, Pershotravneva Str. Kremenchug, UA-39614 Ukraine, E-mail: yel@bigmir.net*

An experimental results of vizualization of corrosion processes in metall – metall film systems are represent. An initial stages of corrosion are vizualized for the first time, including the local corrosion and the development of pitting particularly. This experiments offer the challenge for further inquiry of corrosion processes in manifold systems.